Dielektrizitätskonstanten von Salzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Emil Baumann
aus Baden-Baden.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock i. M. 1914
Carl Hinstorffs Buchdruckerei (E. Erichson).

Referent: Prof. Dr. A. Heydweiller.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Inhalt.

A. Einleitung 5

B. Versuchsanordnung

a) Sende-Apparate 6

b) Empfangs-Apparate 9

C. Messungen. Bestimmungen

a) der Wellenlänge 12

b) der Aichkurven 12

c) der Dielektrizitätskonstanten

1) von geschmolzenen Salzen 16

2) von Salzen in Form von

α) gegossenen Platten 17

β) gepreßten Platten 17

3) von feinpulverisierten und lose eingefüllten Salzen 20

α) Einfluß des hygroskopischen Wassers . . . 21

β) Einfluß des Krystallwassers 24

D. Vergleichung des elektrischen Refraktionsäquivalentes mit dem optischen 26

E. Folgerungen aus den Beobachtungen 27

A. Einleitung.

Im Anschluß an die Arbeiten von Herrn Dr. Falckenberg im hiesigen physikalischen Institut, über die Veränderung der Dielektrizitätskonstanten des Wassers bei hohen Drucken,[1] führte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Heydweiller Messungen der Dielektrizitätskonstanten von anorganischen Salzen aus, und zwar mit Hilfe schwach gedämpfter, elektrischer Wellen in loser Koppelung. Ich benutzte dazu, nach Vornahme einiger Veränderungen, die Versuchsanordnung von Herrn Dr. Falckenberg, auf deren Beschreibung an anderer Stelle ich hiermit verweise.

Die Literatur über Dielektrizitätskonstanten von Salzen ist noch etwas spärlich, außerdem differieren auch die gefundenen Werte der einzelnen Beobachter nicht unbeträchtlich voneinander. Die in Betracht kommenden Arbeiten sind die von Thwing[2], Arons[3], Starke[4], W. Schmidt[5], Pirani[6] und Lenert[7]; auf einige dieser Arbeiten wird im Verlaufe der Abhandlung noch eingegangen werden.

1) G. Falckenberg, Rostocker Ber. u. Abh. **6**, 57; 1914.
2) Ch. B. Thwing, Z. S. phys. Chem. **14**, 286; 1894.
3) L. Arons, Ann. d. Phys. u. Chem. **53**, p. 85; 1894.
4) H. Starke, Wied. Ann. **60**, p. 629; 1897.
5) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, p. 919; 1902. **11**, p. 114; 1903.
6) M. v. Pirani, Diss. Berlin, 1903.
7) A. Lenert, Diss. Erlangen, 1910.

Folgende Punkte können hierbei in Betracht gezogen werden:

1. Inwieweit ist das Lorenz-Lorentz'sche Refraktionsäquivalent unabhängig von der Raumerfüllung?
2. Welchen Einfluß übt das Wasser auf die Dielektrizitätskonstante der Salze aus und zwar
   a) als hygroskopisches Wasser,
   b) als Krystallwasser.
3. Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Wellenlänge.
4. Vergleichung des elektrischen mit dem optischen Refraktionsäquivalent.

Die unter 1, 2 und 4 genannten Punkte werden hier näher untersucht, während die Abhängigkeit der D. K. von der Wellenlänge nicht zum Gegenstand der Untersuchung gemacht wurde.

B. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung bestand a) aus den Sende-Apparaten und b) aus den Resonanz- oder Empfangs-Apparaten.

a) Sende-Apparate.

Die Sende-Apparate bestanden aus einem Induktorium, einem Kondensator mit Funkenstrecke und zwei zu einander parallelen Sende-Antennen. Das

Induktorium arbeitete mit einem gewöhnlichen Hammerunterbrecher, der mit guten Platinkontakten versehen war, welche häufig eben geschliffen wurden, da jede Unregelmäßigkeit des Unterbrechers in der Funkenstrecke Störungen hervorrief, welche die Größe der ausgestrahlten Energie verringerten; deshalb wurde auch anfänglich mit einem Turbinen-Unterbrecher gearbeitet, doch zeigte es sich, daß der einfache Hammerunterbrecher bei guter Instandhaltung ebenso gute Resultate liefert wie der Turbinenunterbrecher und nicht so vieler Wartung bedurfte.

Die Primärspannung des Induktoriums betrug 4 Volt; die maximale, sekundäre Funkenlänge in Luft war für Kugelelektroden ca. 1,5 cm. Die Enden der Sekundärwickelung des Induktoriums führten zur Funkenstrecke, welche die Enden des dazu gehörigen und mit ihr fest verbundenen Kondensators bildete. Der Kondensator bestand aus 2 Messingplatten von je 2 mm Dicke, welche die Belegungen einer 0,43 mm starken Hartgummischeibe bildeten.[1] Die Elektroden der Funkenstrecke bestanden zuerst aus Messing, dann aber aus Silber, welches durch den Funkenübergang weniger angegriffen wurde und nicht so oft gereinigt werden mußte. Das Silber war in Form von ca. 1 mm dicken, runden Scheibchen, deren Durchmesser 4,7 mm betrug, auf Messingschrauben aufgelötet, durch welche die Größe der Funkenstrecke beliebig geändert werden konnte. Der Abstand der beiden Elektrodenflächen von einander betrug gewöhnlich ca. 0,7 mm. Die erzielten Funken sind Flächenfunken, die, um eine

1) siehe auch: G. Falckenberg, Rostocker Ber. u. Abh. 6 Tafel 3, 1914.

gute Löschwirkung zu erhalten, in Leuchtgas übergingen. Es wurden auch Versuche gemacht mit reinem Wasserstoff sowie verschiedenen Mischungen von Wasserstoff und Leuchtgas, doch zeigte sich, daß reines Leuchtgas die besten Resultate liefert. Beim Funkendurchgang erfährt das Leuchtgas eine teilweise Zersetzung, was zur Folge hat, daß sich in der Funkenkammer ein schwarzer, sammetartiger Ueberzug bildet, der sich an den Elektroden der Funkenstrecke festsetzt und dadurch zeitweise eine Brücke für den Funken bildet, so daß dieser nicht wieder sofort erlischt. Dies hat zur Folge, daß die Schwingungen stärker gedämpft und die Energieübertragung auf das Empfangssystem für die Messung zu gering wird. Auch entstehen in den Elektrodenflächen kleine Löcher, die ebenfalls die schwarzen Niederschläge aufnehmen und sich immer tiefer einbrennen. Nach mehreren Versuchsreihen müssen deshalb die Elektroden wieder eben geschliffen werden. Dabei wurde stets der ganze Sender auseinandergenommen und die eingeschraubten Elektroden mitsamt der Kondensatorplatte auf einer Richtplatte mit feinem Schmirgelpapier eben geschliffen, um einen möglichst gleichmäßigen Abstand der Elektrodenflächen zu erhalten, da sich sonst der Funke an einer Seite festbrannte, wodurch die Löschwirkung vernichtet wurde. Gewöhnlich sind nach dem Wiederzusammensetzen des Senders die Galvanometer-Ausschläge anfangs klein; erst wenn sich in den Elektrodenflächen durch den Funkendurchgang eine kraterartige Einbuchtung gebildet hat, werden die Auschläge des Galvanometers wieder größer und zu Messungen brauchbarer. Die Funken-

kammer war durch Glimmerscheibchen abgeschlossen, welche ein gutes Beobachten des Funkens gestatteten. An die Funkenstrecke waren die Antennen angelötet; dieselben verliefen beide in einer Horizontalebene, parallel zu einander in einem Abstand von 13 mm, der durch kleine Hartgummiklötze gewahrt wurde. Die Antennen bestanden aus ineinander verschiebbaren Messingröhren, deren Dicke 3,55 bezw. 2,50 mm betrug. Das Ende der Sende-Antennen bildete ein Ebonitstück, das durch eine Einspannvorrichtung stets in der gleichen Lage festgehalten wurde. Die Länge der Sende-Antennen, die stets die gleiche blieb, betrug von der Funkenkammer an gemessen 118,25 cm.

b) Empfangs-Apparate.

Unterhalb der Sende-Antennen in einem Koppelungsabstand von 20 cm verliefen, gleichfalls in horizontaler Lage, die Empfangsantennen, auch in Form von ineinander verschiebbaren Messingröhren, deren Abstand voneinander 24 mm betrug. Unterhalb der Messingröhren war eine feste Millimeterskala angebracht, auf welcher ein Zeiger, der an dem verschiebbaren Teil befestigt war, die Einstellungen des Empfangssystems anzeigte. Die Messingröhren endigten auf der einen Seite in einem Hartgummischlitten, der zur Aufnahme des Kondensatorgefäßes diente. Dieses bestand aus zwei 12,5 mm dicken, planparallelen Glasringen mit einem inneren Durchmesser von 46 mm und einem äußeren von 65 mm. Auf der einen Seite dieser Glasringe war eine 2,5 mm dicke, runde Glasplatte von

65 mm Durchmesser aufgekittet. Zum Zusammenkitten der Glasteile wurde Natriumwasserglas verwendet. Die eine der beiden Glasplatten besaß im oberen Teile eine 3 mm große Öffnung, durch welche die Aichflüssigkeiten mit einer Pipette eingefüllt wurden. Die Öffnung war deshalb so klein gewählt worden und nur auf einer Seite angebracht, um das Verdunsten der Aichflüssigkeiten zu verhindern, was besonders bei Gemischen von Aceton und Benzol zu beachten ist und öfter beobachtet wurde; schon nach einigen Minuten zeigte sich gewöhnlich eine Verschiebung der Resonanzkurve, besonders bei den acetonreichen Gemischen. In der Mitte jeder Glasplatte war eine 3 mm große Öffnung; durch diese wurden Messingstäbe als Träger der Messing-Elektrodenplatten eingeführt und durch Gegenmuttern mit der Glasplatte starr verbunden.

Auf diese Weise war das Kondensatorgefäß stets leicht auseinander zu nehmen und auch die Sicherheit vorhanden, daß sich die Abstände der Elektrodenflächen nicht ändern konnten. Der Durchmesser der Elektrodenflächen betrug 25 mm, ihr gegenseitiger Abstand 7,25 mm. Die ungefähr 2 cm langen Enden der Elektroden wurden in den schon genannten Hartgummischlitten eingespannt, auf dem auch die Enden der Empfangsantennen festgeschraubt waren. Auf der andern Seite der Empfangsantennen war ein Thermoelement angeschlossen. Das Thermokrenz bestand aus 0,0285 mm dickem Eisendraht und 0,03 mm Constantandraht; die Kontaktstelle dieser beiden Drähte war verlötet. Das Thermoelement war zum Schutz gegen Luftströmungen und Wärmeeinflüsse mit einer dicken Lage

Watte überdeckt. Die Enden des Thermoelements führten zu einem du Bois-Rubens'schen Kugel-Panzergalvanometer von Siemens und Halske. Die dreifache Panzerung des Galvanometers genügte aber noch nicht zur Kompensierung der starken Erdströme, so daß noch ein Panzer in Form von ca. 30 kg verzinkten Eisendrahtes um die äußere Panzerung gelegt wurde, wodurch dann die störenden Ströme fast ganz aufgehoben waren; allerdings zeigte sich trotzdem Unruhe im Galvanometer, besonders häufig am Nachmittage, und wenn die Radiotelegraphenstation des Instituts in Tätigkeit war. Die Ausschläge des Galvanometers waren dann oft 30 mm groß, so daß zu diesen Zeiten keine Resonanzkurven aufgenommen wurden. Die Ablesung der Galvanometerausschläge erfolgte an einer Millimeterskala vermittels Fernrohrs, welches 210 cm vom Galvanometer entfernt aufgestellt war. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde bestimmt zu $5 \cdot 10^{-9}$ Ampère, bei einem Widerstand von 5 Ohm und einer Schwingungsdauer von 10 Sekunden. Nach längerem Nichtarbeiten des Senders entstehen, wahrscheinlich durch sich bildende Oxydschichten, Gleichrichterwirkungen, die sich dadurch anzeigen, daß die Ausschläge des Galvanometers erst nach der linken, dann nach der rechten Seite erfolgen, während bei gutem Arbeiten des Systems die Ausschläge stets nur nach einer Richtung gehen. Gewöhnlich entstehen diese Gleichrichterwirkungen in den Kontakten der verschiebbaren Empfangsantenne, im Galvanometer oder dessen Zuleitungen. Das Entfritten der Kontakte durch starke Koppelung der beiden Systeme ist hierbei oft von guter Wirksamkeit. Aus diesem Grunde wurden auch die

Messingröhren im Resonanzkreis öfter metallisch glänzend gereinigt.

C. Messungen.

a) Bestimmung der Wellenlänge.

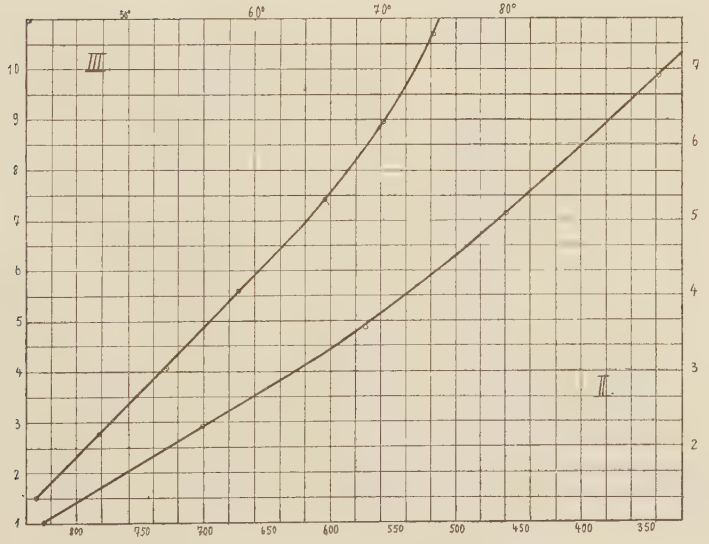
Zuerst wurde die Wellenlänge des Systems aus mehreren aufgenommenen Resonanzkurven bestimmt, deren Form aus der Figur ersichtlich ist. Die Wellenlänge ergab sich zu 478 cm.

b) Bestimmung der Aichkurven.

Sodann wurden mehrere Aichkurven aufgenommen. Als Aichflüssigkeiten dienten Benzol, sowie Mischungen von Benzol und Aceton nach den Angaben von Drude.[1] Die Flüssigkeiten waren von Kahlbaum, Berlin bezogen. Die Werte bei der Aichung variierten zwischen 1—8,43. Die für die einzelnen Verschiebungen sich ergebenden Galvanometerausschläge wurden als Ordinaten aufgetragen, die Verschiebungen selbst als Abscissen, woraus sich dann die Resonanzkurve zeichnen ließ. Aus dem Maximum der Kurve ergab sich dann die zugehörige Verschiebung, welche Länge aus der Aichkurve die Größe der Dielektrizitätskonstanten bestimmte. Außerdem wurde die Konstante noch aus der Drude'schen Kurve nach der Formel $ctg\ 2\pi \frac{l}{\lambda}$ bestimmt, worin l die Verschiebung und λ die Wellenlänge des Systems bedeutet. Diese letztere Kurve ist nahezu eine Gerade bis ungefähr zu dem Werte $\varepsilon = 6{,}9$,

1) P. Drude, Wied. Ann. 61, p. 496; 1897.

Kurve I.



Kurve II.

Zu Kurve I gehörig.

Verschiebungen in mm	Galvanometerausschläge in mm
607	46
612	58
617	84
622	142
627	270
630	420
632	514
637	420
639	320
642	210
647	114
652	78
657	54
662	44
667	40

von wo ab sie steil nach oben ansteigt. Für den in Betracht kommenden Meßbereich konnte sie aber verwendet werden, da nur eine Dielektrizitätskonstante größer als 6,9 gemessen wurde. Aus diesen beiden Werten für ε, welche gewöhnlich fast zusammenfielen, wurde der Mittelwert genommen, welcher in der Tabelle angegeben ist.

Die Bestimmung der Dielektrizitskonstanten ε aus der Resonanzkurve und den Aichkurven sei hier an einem Beispiel gezeigt.

Die Kurve I ist die Resonanzkurve für KCl_{II} (siehe Tabelle I KCl_{II} $\varepsilon = 2{,}92$). Die Abszissen in dieser Kurve sind die Verschiebungen der Empfangsantenne in mm; diese wurden von einem festen Punkte, der 240 mm vom Thermoelement entfernt lag, bis zum Ende des Hartgummischlittens gemessen und konnten an der schon erwähnten Millimeterskala abgelesen werden. Die Entfernung der Elektroden des Kapazitätsgefäßes vom Ende des Hartgummischlittens betrug 50 mm. Die Entfernung des Punktes 630 vom Thermoelement ist somit $630 + 240 - 50 = 820$ mm. Diese Verschiebungen, wie die in Kurve II und III, beziehen sich jedoch nur auf das Maß zwischen dem festen, 240 mm vom Thermoelement entfernten Punkte, und dem Ende des Hartgummischlittens, so daß die eigentlich zu addierenden 190 mm weggelassen sind. Die Ordinaten in Kurve I sind die Galvanometerausschläge in mm. Der Resonanzpunkt dieser Kurve liegt bei 633,5 mm; für diesen Punkt ergibt die Aichkurve (Kurve II), in welcher die Ordinaten die Dielektrizitätskonstanten bedeuten, während die Abszissen ebenfalls

die Verschiebungen der Empfangsantenne anzeigen, die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2{,}93$. Berechnet man noch aus der Formel $ctg\ 2\pi \frac{l}{\lambda}$ die Kotangente, so erhält man, wenn $l = 633{,}5$ und $\lambda = 4780$ sind, für die Kotangente den Wert $50^0\ 14'$. Für $ctg\ 50^0\ 14'$ ergibt die Kurve III $\varepsilon = 2{,}91$. Der Mittelwert beider ε beträgt somit 2,92, welcher in der Tabelle I angegeben ist. Auf diese Weise wurden alle in den Tabellen I—IV angeführten Werte gefunden.

c) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten

1. von geschmolzenen Salzen.

Um die zu untersuchenden Salze in möglichst dichter, kompakter Form zu erhalten, wurde zunächst versucht, dieselben zu schmelzen, und durch wiederholtes Eintauchen der Elektroden in die dünnflüssige Schmelze nach und nach eine dicke Schicht des erstarrten Salzes auf denselben zu erhalten. Dies gelang auch mit Natriumnitrat und Kaliumnitrat. Die Schmelze muß hierbei möglichst dünnflüssig und die Elektrode selbst gut erwärmt sein, damit sich das Salz beim wechselweisen Eintauchen und Erstarrenlassen in ganz dünnen Schichten absetzen kann; es erstarrt auf diese Weise fast ganz klar, haftet sehr fest an dem Metall und wird sehr hart. Beim Erkalten des Salzes findet aber ein Umkrystallisieren statt, wobei sich unter lautem Knistern ganz kleine, feine Risse bilden, wie auch Arons[1] beobachtet hat. Die Elektroden wurden

1) L. Arons, Ann. d. Phys. u. Chem. **53**, p. 85; 1894.

sodann im Glasgefäße festgeschraubt und auf einer heißen Eisenplatte mit der Glasfläche eben geschliffen, wonach die beiden Glasringe mit Natriumwasserglas zusammengekittet und das Ganze für die Messung in dem Ebonitschlitten befestigt wurde. Als Dielektrizitätskonstante des so behandelten Natriumnitrat wurde der Wert 4,27 gefunden. Die Messung war noch am gleichen Tage, an dem auch das Gießen stattfand, vorgenommen worden. Allein beim Auseinanderbrechen der Salzstücke zeigte es sich, daß sich zwischen der Elektrodenfläche und dem Salze ein kleiner Hohlraum gebildet hatte.

2. Messungen mit gegossenen und gepreßten Platten.

Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde nun versucht, das gegossene Salz in Form einer ebenen Platte zwischen die Elektroden zu bringen und den übrig bleibenden Raum mit gepulvertem Salz auszufüllen. Dies gelang wohl für $NaNO_3$ ziemlich gut, während es bei NaCl, welches erst bei ca. 800° flüssig wird, nicht auszuführen war. Das NaCl wurde in einem Porzellantiegel im Rößler'schen Ofen zum Schmelzen gebracht und sodann in eine entsprechende Form gegossen. Beim Gießen des Salzes in Formen entstanden regelmäßig Luftblasen, die besonders in der Mitte und an der Oberfläche zahlreich vorhanden waren, während bei ganz langsamer Abkühlung im Tiegel sich eine klare, durchsichtige Masse, besonders am Rande des Tiegels bildete, die aber auch von sehr kleinen, regelmäßigen Rissen durchzogen waren; in der Mitte des

Tiegels fanden sich sehr kleine Krystalle zusammengebacken und von zahlreichen größeren Rissen durchzogen. Die durchsichtigen und sehr harten Massen am Rande und am Boden des Tiegels wären wohl für Messungen sehr geeignet gewesen, allein sie waren so spröde, daß ein Bearbeiten, trotz mehrmals angewandter größter Sorgfalt, nicht gelang.

Es wurde gegossen in Formen von Eisen, Gyps, Sand und Asbest und zwar sowohl in heiße, als auch kalte. Bei dem Eintauchen der Elektrode in das flüssige Na Cl bildeten sich zwischen den einzelnen Schichten Luftzwischenräume, die oft ganz durchliefen, so daß sich das Ganze kugelgelenkartig drehen ließ.

Da diese Versuche keine brauchbaren Resultate lieferten, wurde nun das fein gepulverte und ausgeglühte Salz in einer hydraulischen Presse bei ca. 130 Atm. zu runden Platten gepreßt, deren Durchmesser 39,6 mm betrug. Es ergaben sich ziemlich feste Platten von der Härte des Sandsteins, welche sich sehr gut bearbeiten ließen. Nachdem eine Platte durch Abschleifen auf feinem Sandpapier die richtige Dicke erlangt hatte, wurden sie in das Kondensatorgefäß gelegt, und der übrig bleibende Zwischenraum mit fein gepulvertem Salz ausgefüllt. Die Dielektrizitätskonstante des Na Cl ergab sich bei diesem Versuch zu $\varepsilon = 3{,}56$. Doch zeigte sich ein großer Übelstand beim Bestimmen des spezifischen Gewichtes des gepreßten Salzes. Beim Untertauchen in gesättigte Na Cl-Lösung stiegen zahlreiche Luftblasen auf, ein Zeichen dafür, daß ziemlich viel Luft eingeschlossen war. Welch große Differenzen sich dabei ergeben, wenn man das spezifische Gewicht

einmal durch Eintauchen in eine Flüssigkeit und das andere Mal durch Ausmessen bestimmt, ist aus der weiter unten angeführten Tabelle deutlich zu sehen. Auch bei Bariumbromid zeigte sich derselbe Übelstand. Dieses Salz ließ sich zudem sehr schlecht pressen, so daß die Platten, auch wenn sie einige Tage unter der Presse waren, schon bei unvorsichtigem Anfassen Risse bekamen und in kleine Stücke zerfielen, die sich in der Hand zu Pulver zerreiben ließen. Die Folge dieser Übelstände war, daß die Konstante der gepreßten Platte nicht wesentlich höher war, als die des gepulverten Salzes, wie aus angeführter Tabelle ersichtlich ist.

Salz	ε	s
NaCl lose eingefüllt	3,15	1,330 durch Wägung u. Volumenbestimmung
NaCl gepreßt	3,56	1,996? mit Pyknometer bestimmt
„ „	3,47	1,947? mit Pyknometer bestimmt
$BaBr_2$ lose eingefüllt	3,43	2,501 durch Wägung u. Volumenbestimmung
$BaBr_2$ gepreßt	3,72	3,831 mit Pyknometer bestimmt 2,914 durch Wägung und Volumenbestimmung

Lenert[1] schloß daraus, daß die Dichte eines Salzes überhaupt keinen Einfluß hat auf dessen Dielektrizitätskonstante. Daß dies aber wohl der Fall ist, dürfte aus der Tabelle ersichtlich sein. Der Grund für das

1) A. Lenert, Diss., Erlangen 1910.

im Verhältnis zu den Dichteänderungen geringe Ansteigen der Dielektrizitätskonstanten ist wohl in der eingeschlossenen Luft zu suchen. Die Versuche mit den gepreßten Platten litten aber noch an einem zweiten Übelstand, der darin zu suchen war, daß viele Kraftlinien um die Platte herum durch den locker gefüllten Raum gingen, so daß derselbe keine geringe Rolle spielte für die Größe der Konstanten. Wie groß der dadurch bedingte Fehler war, ergaben einige Versuche mit einer K Cl-Platte, ohne Ausfüllen des übrigen Raumes mit gepulvertem Salz. Aus der folgenden Tabelle ist dies ohne weiteres ersichtlich.

Salz	ε	s
KCl lose eingefüllt	2,84	1,274
K Cl-Platte, Zwischenraum mit KCl-Pulver ausgefüllt	3,35	1,748 für die Platte ca. 1,26 für das gepulverte Salz
K Cl-Platte allein	2,91	1,748

Um auf diesem Wege weiter zu kommen, hätte man mit einem Dreiplattenkondensator arbeiten müssen, was eine Abänderung der gesamten Versuchsanordnung bedingt hätte.

3. Messungen mit fein pulverisierten und lose eingefüllten Salzen.

Das Pressen der Salze wurde deshalb aufgegeben, und dieselben möglichst fein pulverisiert in das

Kondensatorgefäß eingefüllt. Das Pulver wurde schichtweise mit einem glatten Holzbrettchen fest zusammengedrückt, um eine möglichst große und möglichst gleichförmige Raumerfüllung zu erhalten. Hierauf wurden die beiden Glasringe fest zusammengekittet, und die Messung vorgenommen. Auf diese Weise wurden sämtliche in den Tabellen I—IV angeführten Salze untersucht. Alle untersuchten Salze sind von Kahlbaum, Berlin, ausgenommen das Bariumbromat, welches von Merck, Darmstadt, bezogen wurde.

Einfluß des hygroskopischen Wassers.

Bereits aus den ersten Versuchen mit Na Cl und K Cl zeigte sich, daß das hygroskopische Wasser eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten herbeiführt. Es wurden deshalb diese Salze vor dem Einfüllen ausgeglüht. Hierauf wurde ein Teil des Salzes zur Aufnahme von Feuchtigkeit einige Tage an der Luft stehen gelassen. Dieses feuchte Salz wurde dann mit dem trockenen gemischt.[1] Die sich ergebenden Werte sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Salz	ε	s	R
Na Cl ausgeglüht	3,15	1,340	18,21
4 Teile Na Cl ausgeglüht + 1 Teil wasserhaltig	3,24	1,330	18,78
K Cl ausgeglüht	2,76	1,294	21,30
3 Teile K Cl ausgeglüht + 1 Teil wasserhaltig	2,83	1,270	22,26

1) Bei zu hohem Feuchtigkeitsgehalt wurde die Dämpfung so groß, daß eine Resonanz überhaupt nicht mehr zu beobachten war.

R bedeutet das Lorenz-Lorentz'sche Refraktionsäquivalent, auf welches weiter unten näher eingegangen wird.

Es mußte deshalb darauf geachtet werden, die Salze möglichst ohne hygroskopische Feuchtigkeit zu untersuchen. Leider zersetzen sich viele Salze bei stärkerem Erhitzen, besonders leicht Verbindungen von Brom, Jod und Fluor, welch letzteres sich schon im Exsikkator durch seinen stechenden Geruch bemerkbar machte. Die Salze wurden deshalb mindestens alle 15 Stunden im Exsikkator getrocknet, bevor sie eingefüllt wurden. Ausgenommen hiervon waren nur die der letzten Gruppe, die zur Untersuchung des Krystallwassers dienten, und welche nach dem Zerkleinern im Mörser gleich eingefüllt wurden.

Unter dem in den Tabellen angeführten Werte für s ist die Dichte des Salze, der Quotient aus Masse und dem vom Salze als Ganzes erfüllten Volumen zu verstehen. Aus den beiden Werten für ε und s, sowie aus dem Molekulargewicht M des Salzes wurde sodann das Lorenz-Lorentz'sche Refraktionsäquivalent $R = \frac{M}{s} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ berechnet. Aus M, R und dem spezifischen Gewichte des krystallisierten Salzes s_1 läßt sich dann die Dielektrizitätskonstante des letzteren $\varepsilon'_1 = \frac{M + 2\,R\,.\,s_1}{M - R\,.\,s_1}$ berechnen, unter der Voraussetzung, daß die Refraktion bei verschiedener Raumerfüllung konstant bleibt. Allerdings haben Beobachtungsfehler in ε und s auf R ziemlich starken Einfluß, bedeutend mehr aber noch auf ε'_1; z. B. ergibt sich:

Na Cl	ε	s	R	ε'_1
I	3,15	1,33	18,35	7,41
II	3,25	1,33	18,84	7,98

Leicht können derartige kleine Fehler, die schon durch ungleichmäßiges Eindrücken des Salzes oder durch starke hygroskopische Einflüsse entstehen können, zu unbrauchbaren Werten von ε'_1 führen, was sich sehr gut an den beiden Messungen mit $BaSO_4$ erkennen läßt, wo wahrscheinlich das hygroskopische Wasser bei der ersten Messung den Wert von R derart vergrößerte, daß ε'_1 einen Wert von 260,29 erhält, während bei der zweiten Messung, wo 94,19 g $BaSO_4$ auf über 400 ° erhitzt wurden und hierbei 1,42 g H_2O verloren, das ε'_1 den Wert 45,51 besitzt. Auch bei der zweiten Messung ist es fraglich, ob das hygroskopische Wasser vollkommen herausgekommen ist. Zudem kann ja auch das Salz während des Einfüllens wieder Wasser aufnehmen, was sich auch bei noch so schnellem Arbeiten nicht vollständig vermeiden läßt. Einige Salze halten auch das Wasser trotz langen Erhitzens sehr hartnäckig, z. B. $BaCrO_4$, welches mehrere Stunden im Trockenschrank auf über 170 ° erhitzt bei 85,46 g eingebrachter Substanz nur eine Gewichtsverminderung von 0,100 g erfuhr.

Vermutlich sind auch in den Tabellen von Landolt-Börnstein die Werte von s_1, der Dichte des krystallisierten Salzes, nicht immer genau; es kann

somit, wenn die Werte von M und $R \cdot s_1$ nahe beieinanderliegen, und s_1 zu groß angenommen ist, leicht der Fall eintreten, daß ε'_1 negativ wird. Auf diesen Umstand, sowie auf das Vorhandensein von hygroskopischem Wasser, dürften die negativen Werte für ε'_1 von $BaCrO_4$, sowie von CrF_3 und FeF_3 zurückzuführen sein; von diesen drei Salzen durften die beiden letzteren wegen der großen Flüchtigkeit des Fluors überhaupt nicht erhitzt werden.

Einfluß des Krystallwassers.

Da sich die meisten Salze beim Erhitzen zersetzten, so war es auch sehr schwierig, das Krystallwasser aus den krystallwasserhaltigen Salzen auszutreiben, was mehrmals und stets vergeblich versucht wurde mit $BaBr_2 + 2H_2O$, $Ba(BrO_3)_2 + H_2O$, $KF + 2H_2O$ und $CuCl_2 + 2H_2O$; die beiden ersten dieser Salze ließen durch den stechenden Bromgeruch und die charakteristischen braunen Dämpfe die Zersetzung erkennen, während sie beim $KF + 2H_2O$ durch den Fluorgeruch sich bemerkbar machte. Das erst grüne $CuCl_2 + 2H_2O$ zerfiel in ein rotbraunes Pulver, wobei Chlor entwich.

Gut erreicht wurde das Austreiben des Krystallwassers nur bei $Na_2CO_3 + 10H_2O$, bei $CuSO_4 + 5H_2O$ und bei $BaCl_2 + 2H_2O$. $Na_2CO_3 + 10H_2O$, welches 62,96 % Krystallwasser enthält, verlor nach 18stündigem Erhitzen auf ca. 140° und nachherigem Abkühlen im Exsiccator 62,85 % H_2O (67,61 g $Na_2CO_3 + 10H_2O$ verloren 42,49 g H_2O). Während des Einfüllens des wasserfreien Salzes wurde ein abgewogener Teil desselben

in einer kleinen Schale an der Luft aufgestellt, um zu kontrollieren, wieviel H_2O das Salz während des Einfüllens wieder aus der Luft absorbiert. Es ergab sich hierbei eine Wasseraufnahme von nur 0,24 ‰ des Gesamtgewichtes. Da die $CuSO_4 + 5\,H_2O$ Kristalle sich schon an der Luft teilweise zersetzen, worauf die grünen Flecken, die oft darauf sichtbar sind, hindeuten, so wurden zu diesem Versuche nur große, tiefblaue Krystalle verwendet, die vor dem Zerkleinern im Mörser gut ausgewaschen und getrocknet wurden. Nach dem Erhitzen im Trockenschrank auf ca. 150° und Abkühlen im Exsiccator zeigte das Salz einen Gewichtsverlust von 35,83 %; der berechnete H_2O Gehalt des Salzes betrug 36,07 %, sodaß 99,33 % des Krystallwassers abgegeben wurde. Während des Einfüllens ergab sich aus dem in der Schale zurückbelassenen, wasserfreien Salz eine H_2O Absorption aus der Luft von 3,19 ‰ des Gesamtgewichtes. Bei $BaCl_2 + 2\,H_2O$, welches 14,75 % H_2O enthält, betrug der Gewichtsverlust des entwässerten Salzes 14,72 %. Während des Einfüllens ergab sich eine H_2O Aufnahme aus der Luft von 2,00 ‰.

Bei diesen drei, mit und ohne Krystallwasser untersuchten Salzen, zeigte sich eine interessante Übereinstimmung in bezug auf das Krystallwasser. Nimmt man nämlich an, daß die Refraktionsäquivalente von Salz und Krystallwasser sich addieren und setzt dementsprechend $R'_1 - R = n \,.\, d$ oder $\frac{R'_1 - R}{n} = d$, wobei R'_1 das Refraktionsäquivalent des krystallwasserhaltigen Salzes, und R dasjenige des Salzes ohne Krystallwasser bedeutet, während *n* die Anzahl der Wassermoleküle

ist, so zeigt es sich, wie aus der Tabelle IV ersichtlich ist, daß d ungefähr den Wert 8,5 besitzt. Aus $8{,}5 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot 18{,}02$ würde sich für die Dielektrizitätskonstante des Krystallwassers ergeben: $\varepsilon_0 = 3{,}68$. Hieraus folgt, daß unter der Annahme der Additivität der Refraktionsäquivalente von Salz und Krystallwasser, letzterem ein bedeutend kleinerer Wert für die Dielektrizitätskonstante zukommt, als dem freien Wasser. Das Quadrat des Brechungsexponenten des Wassers für lange Wellen ergibt sich aus optischen Beobachtungen nach Flatow[1] zu 1,763 bei 20°, also etwa halb so groß.

D. Vergleichung des elektrischen Refraktionsäquivalentes mit dem optischen.

Die in den Tabellen angeführten optischen Refraktionsäquivalente, welche Herr Professor Heydweiller[2] mir gütigst zur Verfügung stellte, gelten für die Natriumlinie. Die Differenzen aus dem elektrischen und dem optischen Refraktionsäquivalent $R - R'$ ergeben für die einzelnen Gruppen der Salze eine Konstante, welche bei den Kaliumsalzen etwa zwischen 11 und 12 liegt, während ihr bei den Bariumsalzen der Wert 34 bis 36 zuzukommen scheint. Allerdings treten bei den einzelnen

1) E. Flatow, Ann. d. Phys. **12**, 92; 1903.
2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, p. 519/20; 1913.

Werten auch mehr oder weniger große Diskrepanzen auf, was zum Teil mit der Dispersion zusammenhängen, zum Teil aber auch auf Fehlern in der Bestimmung, insbesondere durch den Einfluß hygroskopischer Feuchtigkeit, beruhen kann.

E. Folgerungen aus den Beobachtungen.

1. Die eigenen Beobachtungen verglichen mit den früher gefundenen Werten zeigen, daß das Lorenz-Lorentz'sche Refraktionsäquivalent nur in gewissen Grenzen konstant ist.

2. Das hygroskopische Wasser bewirkt eine ziemliche Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten der Salze, so daß die gefundenen Werte, besonders bei den hygroskopischen Salzen, wohl etwas zu hoch sind.

3. Das Krystallwasser besitzt unter der Annahme der Additivität der Refraktionsäquivalente von Salz und Krystallwasser eine Dielektrizitätskonstante, die ungefähr den Wert 3,68 hat, also bedeutend kleiner ist, als jene des freien Wassers.

4. Die Differenzen aus den elektrischen und den optischen Refraktionsäquivalenten ergeben für die einzelnen Salzgruppen annähernd eine Konstante, die für die Kaliumsalze etwa 11—12 und für die Bariumsalze 34—36 ist.

Für die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie das stets fördernde Interesse und die gütige Unterstützung während meiner Untersuchungen spreche ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Heydweiller meinen aufrichtigsten Dank aus. Seinem Assistenten Herrn Dr. G. Falckenberg danke ich ebenfalls für seine liebenswürdige Unterstützung bei meiner Arbeit.

Tabelle I. Kaliumsalze.

( ) bedeutet: aus Lösungen berechnet.

No.	Salz	Diel. K. ε	Dichte s	Mol.-Gew. M	$R=\frac{M}{s}\cdot\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	Dichte s_1	$\varepsilon'_1=\frac{M+2Rs_1}{M-Rs_1}$	Temperat. t	Andere Beobachter ε_1	Andere Beobachter $R_1=\frac{M}{s_1}\cdot\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}$	Opt.-Refr. R'	$R-R'$	Bemerkungen
1	KCl_I	2,84	1,274	74,56	22,23	1,988	5,37	18,3°	4,94	21,29	11,06	11,17	ausgeglüht
2	KCl_{II}	2,92	1,306	74,56	22,30	1,988	5,40	19,8°	4,94	21,29	11,06	11,24	b. ca. 180° getrock.
3	KBr	2,85	1,794	119,02	25,30	2,730	5,15	18,5°			14,35	10,95	
4	KJ	3,00	1,967	166,02	33,77	3,070	5,99	18,2°			20,30	13,41	
5	$KF + 2H_2O_I$	2,68	1,344	94,14	25,14	2,481	6,89	19°			(12,80)	12,34	
6	$KF + 2H_2O_{II}$	2,96	1,472	94,14	25,27	2,481	6,98	18°			(12,80)	12,47	
7	KNO_3	2,72	1,260	101,11	29,23	2,109	5,66	19,4°	2,5[6]?	29,34	12,91	16,32	b. ca. 180° getrock.
8	$KClO_3$	2,75	1,420	122,56	31,82	2,338	5,63	18°	6,1[6]	33,14	(15,12)	16,70	do.
9	K_2SO_4	3,34	1,770	174,27	43,15	2,66	6,79	18,7°	6,4[5]	42,25	18,72	$\frac{24,43}{2\cdot 12,21}=$	do.
10	K_2CrO_4	3,53	1,701	194,20	52,21	2,721	6,45	18,6°			28,26	$\frac{23,95}{2\cdot 11,97}=$	do.
11	$K_2CO_3 + 2H_2O$	2,61	1,102	174,24	55,22	2,043	6,51	19,8°	5,6[2]	51,70			

Tabelle II. Bariumsalze.

No.	Salz	ε	s	M	R	s_1	ε'_1	t	Andere Beobachter ε_1	Andere Beobachter R_1	R'	R—R'	Bemerkungen
1	$BaBr_2 + 2H_2O$	4,25	2,411	333,25	71,87	3,827	15,18	19°			(37,32)	34,55	
2	BaF_2	2,30	1,573	175,37	33,72	4,828	39,77	18,2°			(10,78)	22,94	
3	$Ba(NO_3)_2$	3,42	2,268	261,39	51,47	3,23	6,24	17,8°	9,15	59,16	(13,29)	38,18	
4	$BaSO_4$ I	3,49	1,950	233,44	54,29[8]	4,25	[260,29]	19,3°	10,2 11,4	41,42 42,63	(19,99)	34,30	
5	$BaSO_4$ II	3,05	1,842	233,44	51,46	4,25	45,51	17,7°			(19,99)	31,47	auf 400° erhitzt
6	$BaCrO_4$ I	4,25	1,849	253,37	71,23	4,498	[-13,34]	17,6°			(30,90)	40,33	
7	$BaCrO_4$ II	4,24	1,859	253,37	70,76	4,498	[-13,71]	18,6°			(30,90)	39,86	bei ca. 180° getrock.
8	$Ba(BrO_3)_2 + H_2O$	3,99	2,627	411,23	78,12	3,82	8,95	19,6°			(40,19)	37,93	
9	$Ba(JO_3)_2 + H_2O$	2,56	1,816	505,23	95,19			18°			(46,85)	48,34	
10	$Ba(CNS)_2$	4,52	1,413	253,53	95,65						(40,1)	55,55	
11	$BaCl_2 + 2H_2O$	siehe Tabelle IV.											
12	$BaCl_2$												

Tabelle III. Verschiedene Salze.

No.	Salz	ε	s	M	R	s_1	ε'_1	t	Andere Beobachter ε_1	Andere Beobachter R_1	R'	R—R'	Bemerkungen
1	Na Cl	3,15	1,33	58,46	18,35	2,17	7,41	19°	6,12	16,99	8,51	9,84	bei ca. 180° getrocknet
2	Na F	2,09	1,437	42	10,31	2,766	7,35	18,6°			(3,36)	6,95	
3	Na Br O_3	3,70	2,116	150,92	33,79	3,339	9,88	18,7°			15,33	18,44	
4	Na Cl O_4	2,93	1,425	122,46	33,64	[2,5?]	[7,58?]	19°			13,61	20,03	
5	$Na_2CO_3+10H_2O$	siehe Tabelle IV.											
6	Na_2CO_3												
7	Cr F_3	2,55	1,084	109	34,27	3,78	[-12,46]	21,3°					
8	Fe F_3	2,83	1,195	112,85	35,79	3,18	[-354,66]	20°					
9	Pb $(NO_3)_2$	7,57	3,069	331,12	74,07	4,41	[220,23]	18°					
10	Cu Cl_2+2H_2O	3,51	1,557	170,53	49,89	2,50	9,17	19,7			(25,57)	24,32	

Tabelle IV. Einfluß des Krystallwassers.

No.	Salz	ε	s	M	R'_1 bezw. R	s_1	ε'_1	t	ε_1	R_1	R'	R—R'	$d = \frac{R'_1 - R}{n}$
1	$Na_2CO_3 + 10\,H_2O$	3,37	1,039	286,2	121,78	1,458	5,90	20°					
2	Na_2CO_3	2,97	1,253	106	33,52	2,476	11,82	20°					8,83
3	$CuSO_4 + 5\,H_2O$	3,44	1,439	249,74	77,82	2,286	8,43	18°	5,46	65,33	34,18	43,64	
4	$CuSO_4$	2,36	1,373	159,64	36,24	3,58	14,02	18°			(15,68)	20,56	8,32
5	$BaCl_2 + 2\,H_2O$	4,14	2,005	244,33	62,32	3,104	12,4	18,8°			28,74	33,58	
6	$BaCl_2$	3,11	1,883	208,29	45,68	3,856	17,44	19°			(22,48)	23,20	8,32

Lebenslauf.

Am 16. Dez. 1888 bin ich geboren als Sohn des 1894 † Eisenbahn-Assistenten Emil Baumann und dessen Ehefrau Josephine geb. Weinreuter. Ich bin Bad. Staatsangehöriger und kath. Konfession. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Elementarschule meiner Vaterstadt. Das Reifezeugnis erwarb ich im Jahre 1909 am humanistischen Ludwig-Wilhelm-Gymnasium in Rastatt i. B. Sodann studierte ich an den Techn. Hochschulen in München und Berlin technische Physik und Elektrotechnik. Seit Michaelis 1912 bin ich als Studierender der Physik an der Landes-Universität Rostock immatrikuliert, welcher ich zur Zeit noch angehöre.

Meine akademischen Lehrer waren in München: Burmeister, Dyck, Ebert, Emden, Föppl, Heinke, Hoyer, Krell, Lossow, Muthmann; in Berlin: Dolezalek, Franz Fischer, Hofmann, Kalischer, Riedler, Wedding; in Rostock: Heydweiller, Michaelis, Staude, Weber.